

УДК 551.464.3 (268.45)

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ФОНОВЫХ ЗНАЧЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ МАССАХ БАРЕНЦЕВА МОРЯ НА ПРИМЕРЕ Cd, Co, Cu И Ni

© 2017 М.А. Новиков, Д.М. Драганов

Полярный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ФГБНУ «ПИНРО»), Мурманск, 183038; e-mail: mnovik@pinro.ru

На основе многолетних данных рассмотрена проблема оценки фоновых уровней содержания ряда тяжелых металлов в воде Баренцева моря. Обработаны данные по 655 станциям, выполненным в Полярном НИИ морского рыбного хозяйства и океанографии им. Книповича (ПИНРО) в период с 1999 по 2015 гг. Для решения задачи оценки уровня природного фона использовали методы математической статистики и геопространственного анализа. Выполнено сравнение результатов разных методических подходов к оценке фоновых уровней. В итоге был разработан и применен комплексный подход к выведению значений фоновых показателей содержания микроэлементов в морской воде. Были предложены фоновые значения содержания Cd, Co, Cu и Ni в поверхностном слое воды Баренцева моря. Фоновые значения исследованных металлов рассчитывали отдельно для каждой из четырех основных водных масс Баренцева моря: атлантической, арктической и двух прибрежных (мурманской и восточной). Представлены карты распределения изученных металлов в концентрациях, превышающих фоновые уровни. Сделан вывод о техногенном загрязнении металлами морских вод прибрежной зоны Западного Мурмана, акватории выхода из Кольского залива, района Центральной впадины и др.

Ключевые слова: Баренцево море, вода, тяжелые металлы, элементный состав, загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Микроэлементный состав воды Баренцева и других морей России в основном изучается в связи с решением задачи выявления и оценки уровня техногенного загрязнения. При анализе содержания, например, тяжелых металлов (ТМ), важно отделить антропогенную составляющую от фоновых значений. Для определения фоновых уровней содержания микроэлементов применяются различные подходы. Иногда в качестве фоновых уровней — геохимического фона — применяются величины кларков микроэлементов (Виноградов, 1962). Другой известный подход — установление содержания микроэлементов в условно чистых морских водах данного региона. Это по существу — региональный геохимический фон. Для западной части российской Арктики обычно используют фоновые значения, установленные с применением указанного подхода Норвежским государственным агентством по контролю загрязнения окружающей среды

(Statens forurensningstilyn, SFT) для прибрежной зоны Норвежского моря. Шкала, рекомендованная норвежским агентством, включает в себя 5 классов оценки качества воды, первый из которых содержит значения фоновых характеристик, выведенных на основе исследования качества нефилтрованной морской воды, взятой для анализа из незагрязненных районов моря (Bakke et al., 2007). Однако, в норвежском руководстве не указывается какие именно значения служат для установления фонового уровня: непосредственно измеренные, средние арифметические, значения квартилей (медиана и т.п.) или другие каким-то образом статистически обработанные значения. В отечественной литературе в качестве фоновых значений загрязняющих веществ для придонной воды Баренцева моря группа ученых из ВНИИОкеангеологии им. Грамберга (г. Санкт-Петербург) предлагает использовать среднее арифметическое их концентраций (Иванов и др., 1997, 1999). Такой подход фактически базируется на исходном положении, что придонные

воды Баренцева моря чистые и содержание в них загрязняющих веществ априори фоновое. Все полученные учеными ВНИИОкеангеологии (Иванов и др., 1997, 1999) средние значения заметно ниже установленных в РФ предельно-допустимых концентраций (ПДК) исследованных загрязняющих веществ в воде, а на многих станциях Баренцева моря и его юго-восточной части — Печорского моря (Энциклопедический ..., 1983) содержание поллютантов было вообще ниже предела обнаружения. Это, по мнению авторов из ВНИИОкеангеологии, подтверждает их правоту в части использования средних арифметических значений в качестве фоновых уровней для Баренцева моря. Тем не менее, такой подход содержит очевидные недостатки. Первое, если исходить, из того, что среднее арифметическое значение отражает фоновые концентрации микроэлементов и поллютантов, то необходимо учитывать, что среднее есть характеристика выборки, а не генеральной совокупности. Для оценки среднего значения генеральной совокупности — всего Баренцева моря следует использовать величины стандартной (среднеквадратичной) ошибки среднего арифметического (СОС). При указанных в работе по Печорскому морю (Иванов и др., 1999) величинах стандартного отклонения (СО) это весьма актуально. Содержащиеся в обсуждаемых статьях (Иванов и др., 1997, 1999) упоминания о большом количестве данных ниже предела обнаружения применяемого метода анализа (аналитический ноль) существенно ослабляют позиции использования величин среднего арифметического. Второе — при прямом применении величины среднего арифметического значения в качестве фоновой концентрации в случае нормального распределения данных примерно половина измеренных значений будет превышать фон. То есть свидетельствовать о значительном по охвату акватории техногенном загрязнении? При смещенных кривых распределения — логнормальное и другие виды распределений, ситуация будет лучше или хуже, но все равно трудной для интерпретации. Здесь неизбежно возникает соблазн решить эту проблему и «улучшить ситуацию», используя для данных по концентрациям металлов применяемый в литохимии параметр 95-го перцентиля, характеризующий геохимические аномалии (Гуревич, 2002). Возможны и другие подходы к выведению фоновых значений.

Основной задачей настоящего исследования было — методами географического и статистического анализов предложить комплексный, в достаточной степени унифицированный, методический подход к установлению региональных фоновых уровней содержания ТМ и микроэле-

ментов в воде морей РФ. Основной предпосылкой для наших исследований является наличие собственной обширной базы данных по содержанию ТМ в поверхностном слое вод Баренцева моря. Данные наших измерений получены на современном высокотехнологичном оборудовании и практически не содержат нулевых значений, то есть концентраций на уровне ниже предела обнаружения применяемых методов анализа. Кроме того, ранее в ПИНРО были выполнены исследования, подтверждающие химическую неоднородность водных масс Баренцева моря. На основании этого, фоновые характеристики рассматриваются нами для каждой из четырех основных водных масс Баренцева моря.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Материалом для исследований служили пробы поверхностного слоя морской воды (0–2 м), отобранные сотрудниками Полярного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии им. Н.М. Книповича (ФГБНУ «ПИНРО») в морских экспедициях по исследованию состояния морских биологических ресурсов и среды их обитания. Основной объем данных был получен с использованием научно-исследовательских судов ПИНРО: «Смоленск», «Вильнюс», «Фритьоф Нансен», «Профессор Бойко» и др. Пробы воды отбирали пластиковым батометром Нискина объемом 5 или 10 л. Всего за период с 1999 по 2015 гг. включительно было обработано 655 станций на содержание кадмия, кобальта, меди и никеля в нефилтрованной морской воде. На каждой станции отбирали по 1–2 пробы, поэтому максимальное число измерений концентраций отдельных ТМ доходило до 946. Станции выполняли в различные сезоны года, но преимущественно в феврале-марте и августе-сентябре. Уровни содержания металлов в воде Баренцева моря определяли в лаборатории прикладной экологии и токсикологии ФГБНУ «ПИНРО» методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с методическим руководством ПНД Ф 14.1:2.214-06. Полученные значения концентраций ТМ в воде выражали в мкг/л.

Особенностью района исследований (рис. 1) является расположение на Кольском п-ове, относительно близко к берегу крупных российских горно-металлургических предприятий — комбинатов (ГМК) «Печенганикель» и «Североникель», в выбросах которых содержатся значительные количества Cu и Ni, а также Co. Кроме того, на акватории Баренцева моря разведаны и готовятся к разработке перспективные Штокмановское газоконденсатное месторожде-

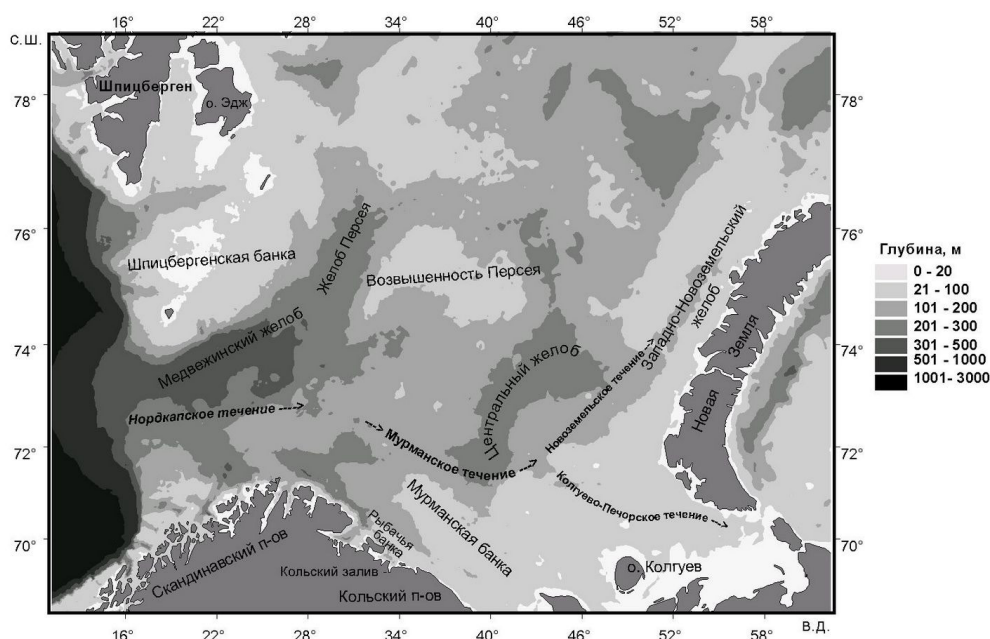


Рис. 1. Карта района исследований.

ние (ШГКМ) и Долгинское нефтяное месторождение (ДНМ), а также эксплуатируемое с 2014 г. Приразломное нефтяное месторождение (ПНМ). Всего здесь разведано 11 нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений (Мнацаканян и др., 2002).

Статистический анализ полученных данных выполняли в среде пакета прикладной статистики R. Кроме основных статистических процедур, был выполнен корреляционный анализ — оценка связи содержания Cu, Ni, Cd и Co в воде Баренцева моря по данным за период с 1999 по 2015 гг. включительно.

Пространственный анализ данных выполняли на основе комплексных карт распределения высоких уровней содержания металлов в воде Баренцева моря. Под высокими понимали уровни содержания ТМ, превышающие фоновые показатели. Картографирование, включая геостатистический анализ, выполняли в среде ГИС-приложения ArcGIS 10. При оформлении конечной карты все данные, кроме группы значений, превышающих фоновые показатели, отбрасывали. Указанный подход использовался нами, с одной стороны, для одновременного отображения данных по всем изученным ТМ на карте, а с другой — для удаления лишней, несущественной информации. В качестве базовой карты использовалась стандартная карта береговой линии из базы даны ArcGIS 10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе решения основной задачи нашего исследования была сделана предварительная работа по сортировке всей базы данных

по содержанию ТМ в воде Баренцева моря с целью группировки информации по водным массам (ВМ).

Водные массы в морях Мирового океана выделяют еще с начала прошлого столетия. Согласно определению А.Д. Добровольского (1961), под ВМ следует понимать большой объем воды, формирующийся в определенном районе океана и обладающий в течение длительного времени почти постоянным и непрерывным распределением физических, химических и биологических характеристик, составляющих единый комплекс и распространяющихся как единое целое. В основе разграничения ВМ обычно используются показатели градиентов океанографических характеристик, в основном, температуры и солености. В некоторых морях, в том числе и Баренцевом, на картину разграничения ВМ значительное влияние оказывает рельеф дна и крупномасштабные течения (рис. 1, 2).

Для выполнения поставленной задачи мы, опираясь на известные данные и подход специалистов ПИНРО к выделению ВМ (Ожигин, Ившин, 1999), картографировали условные границы 5-ти типов вод на акватории Баренцева моря (рис. 2): атлантические (АВ), арктические (АрВ), 2 типа прибрежных вод (ПВ1 и ПВ2) и воды фронтальной зоны — области смешения атлантической и арктической водных масс (Полярный фронт). В основе выделения ВМ лежат параметры температуры и солености, обработанные с использованием кластерного анализа. Названия ВМ традиционно даны на основе их происхождения или географической локализации. Границами ВМ являются фронтальные зоны. Важной

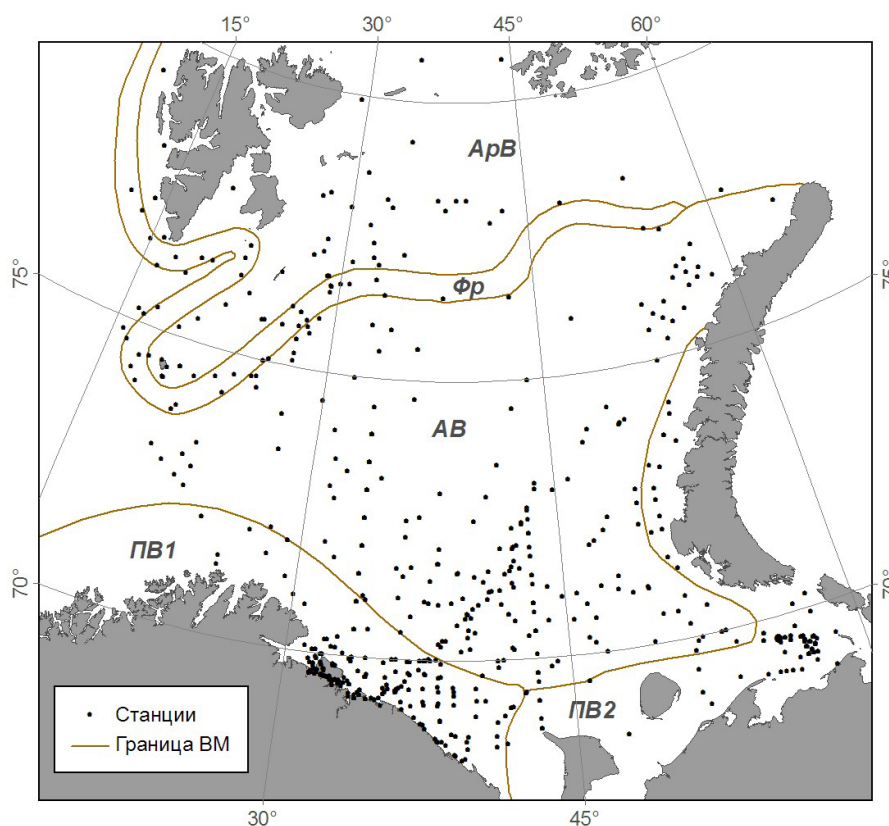


Рис. 2. Выполненные станции и границы основных водных массы Баренцева моря: АВ — атлантические и собственно баренцевоморские воды, АрВ — арктические воды, ПВ1 — мурманские и норвежские прибрежные воды, ПВ2 — восточные прибрежные воды, Фр — воды фронтальной зоны.

особенностью вод сравнительно мелководного Баренцева моря является их полное перемешивание на основной акватории в зимний период в результате конвекции. Полярный фронт не является собственно водной массой — это зона трансформации вод различного происхождения. По этой причине, а также из-за небольшого количества станций, выполненных на этой акватории, в последующих расчетах фоновых уровней содержания ТМ фронтальная зона не рассматривалась. Существование указанных ВМ в Баренцевом море носит устойчивый характер, их границы относительно стабильны в сезонном и межгодовом аспекте (Ожигин, Ившин, 1999; Ожигин и др., 2016).

В ходе статистической обработки данных по металлам и ВМ был оценен закон распределения случайных величин, вычислены средние арифметические значения концентраций ТМ, величины СО и СОС, а также значения 95 процентиля (квантиля). Полученные результаты были сведены в табл. 1.

В целях вывода фоновых значений мы использовали величину верхней границы доверительного интервала (ДИ) для генеральной совокупности, т.е. сумму среднего арифметического значения и удвоенной величины СОС, что соответствовало 95% уровню значимости (95% ДИ). Кроме того, в качестве фоновых уровней

мы также рассмотрели вычисленную по нашим данным величину 95 процентиля. Упомянутые величины фоновых значений для каждой из ВМ приведены в табл. 2. Для сравнения предложенных нами фоновых уровней в табл. 2 также приведены сведения о фоновых характеристиках из известных научных публикаций.

Фоновые уровни, рекомендованные норвежским агентством SFT (Bakke et al., 2007), весьма малы и иногда почти на порядок меньше значений, предложенных нами на уровне 95 процентиля (табл. 2). Такого же низкого порядка значения фона для металлов, приведенные в работах ВНИИОкеангеологии (Иванов и др., 1997). Известные значения кларков из академической монографии (Химия ..., 1979) в разы больше данных из цитируемых выше источников для Cd и Cu и, вероятно, более подходят для описания фоновых характеристик ТМ в северных морях. Если применять уровни, предложенные SFT, для оценки фактического состояния вод Баренцева моря в 1999–2015 гг., то основную часть его акватории следует считать загрязненной, т.к. почти все полученные нами средние значения концентраций ТМ были заметно выше рекомендованного норвежским агентством фона (табл. 1 и 2). Можно уверенно утверждать, что применение предложенных некоторыми отечественными (Иванов и др., 1997) и зарубежными

Таблица 1. Статистические показатели содержания ТМ в водных массах Баренцева моря.

Металл	Водные массы, мкг/л			
	АрВ	АВ	ПВ 1	ПВ 2
Cd	0.053 ± 0.017 95% = 0.3 (n = 77)	0.144 ± 0.029 95% = 0.6 (n = 393)	0.179 ± 0.018 95% = 0.7 (n = 353)	0.085 ± 0.016 95% = 0.355 (n = 80)
Co	0.098 ± 0.019 95% = 0.43 (n = 77)	0.165 ± 0.010 95% = 0.57 (n = 393)	0.118 ± 0.009 95% = 0.434 (n = 353)	0.024 ± 0.009 95% = 0.226 (n = 68)
Cu	0.985 ± 0.086 95% = 2.04 (n = 77)	1.267 ± 0.103 95% = 3.312 (n = 393)	2.016 ± 0.183 95% = 3.84 (n = 353)	1.463 ± 0.246 95% = 3.35 (n = 80)
Ni	0.483 ± 0.072 95% = 1.2 (n = 77)	1.073 ± 0.078 95% = 4.28 (n = 393)	1.255 ± 0.083 95% = 3.6 (n = 353)	0.682 ± 0.095 95% = 2.81 (n = 80)

Примечание. Построчно сверху вниз приведены: среднее арифметическое ± стандартная ошибка среднего, значение 95-го перцентиля, количество измерений (в скобках). Примененные аббревиатуры см. в тексте и на рис. 2.

Таблица 2. Предлагаемые фоновые значения содержания ряда ТМ в воде различных водных масс Баренцева моря.

Металл	Фоновые уровни: на основе значения верхней границы доверительного интервала (вверху) и 95 перцентиля (внизу в скобках), мкг/л				Фоновый уровень, предложенный SFT (Bakke et al., 2007), мкг/л	Кларки элементов в морской воде по (Иванов и др., 1997), мкг/л	Кларки элементов в морской воде по (Химия океана, 1977), мкг/л
	АрВ	АВ	ПВ 1	ПВ 2			
Cd	0.09 (0.3)	0.20 (0.6)	0.22 (0.7)	0.18 (0.5)	< 0.03	0.02	0.07
Co	0.14 (0.43)	0.18 (0.57)	0.13 (0.43)	0.04 (0.23)	-	0.01	0.03
Cu	1.16 (2.0)	1.47 (3.3)	2.38 (3.8)	1.96 (3.3)	< 0.3	0.1	1.4
Ni	0.63 (1.2)	1.23 (4.3)	1.42 (3.6)	0.87 (2.8)	< 0.5	0.04	0.5

Примечание. Примененные обозначения водных масс см. в тексте и на рис. 2.

(Bakke et al., 2007) организациями существующих на текущий момент фоновых значений в качестве таковых для вод Баренцева моря не продуктивно. Мы проверили эффективность использования приведенных нами в табл. 2 фоновых величин — верхней границы ДИ и уровня 95 перцентиля. Для этого мы применили геопространственный анализ с использованием ГИС-технологий в среде ArcGIS 10 совместно с анализом корреляций между металлами. На рис. 3 показано распространение повышенных концентраций ТМ на акватории Баренцева моря. Для каждой водной массы, разумеется, применены свои фоновые концентрации ТМ в соответствии с табл. 2.

Количество значений, превышающих установленный фоновый уровень, достаточно велико (рис. 3). Это логично вытекает из примененной оценки — границы ДИ для среднего арифметического. Превышающие фон значения достаточно равномерно распределены среди всех станций для каждой из выделенных водных масс.

Это вызывает определенные сомнения в том, что они отражают реальное загрязнение; участки, не затронутые «загрязнением», на карте практически отсутствуют. Для более убедительного ответа на этот вопрос рассмотрим корреляции ТМ между собой. Корреляция содержаний ТМ в воде может говорить об общем источнике их поступления в море. Статистический анализ показал, что в арктической ВМ высокий уровень корреляции отмечен для пары Co-Cd (коэффициент корреляции Спирмена $r = 0.81$) и Ni-Cd ($r = 0.64$). Однако на карте (рис. 3) эти сочетания встречаются единично; гораздо чаще наблюдаются комбинации Ni-Cu и Ni-Co. Последнее говорит о том, что количество данных, превысивших предлагаемый фоновый уровень, достаточно велико и приводит к отображению совпадений в локализации ТМ, имеющих относительно низкие коэффициенты корреляции: $r = 0.33$ для пары Ni-Cu и $r = 0.53$ для пары Ni-Co. Очевидно, что пары этих металлов лучше коррелируют в случае

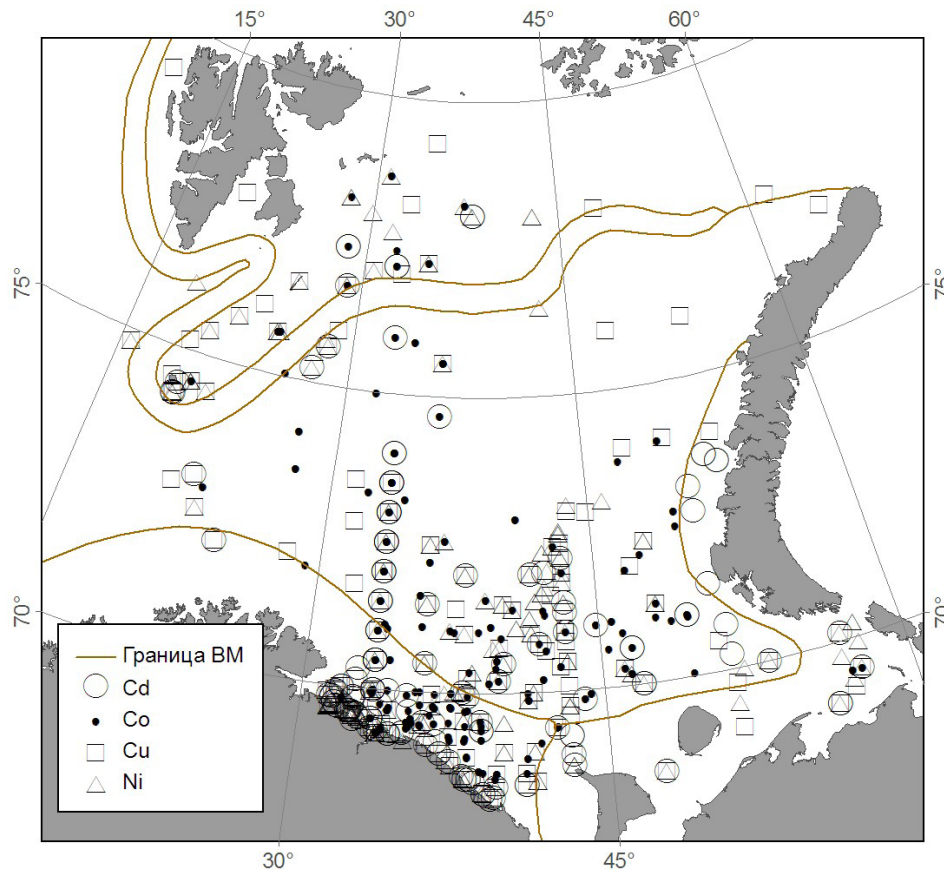


Рис. 3. Распределение значений содержания ТМ в воде поверхностного слоя Баренцева моря, превышающих фоновый уровень — верхняя граница ДИ.

высоких значений, чем малых. Это обстоятельство как раз может свидетельствовать в пользу присутствия техногенного загрязнения воды.

Так или иначе, на основании сказанного можно утверждать, что для арктической ВМ предложенный на основе верхней границы ДИ фоновый уровень является несколько заниженным, так как не удаляет лишнюю информацию: станции с хорошо коррелирующими по содержанию ТМ отображаются на карте в меньшем числе, чем таковые с хуже коррелирующими значениями.

В атлантической (АВ) и мурманской прибрежной ВМ (ПВ1) описываемая выше ситуация выглядит еще более контрастно. Никакой существенной связи между рассматриваемыми ТМ не обнаружено: корреляционные коэффициенты весьма малы. Исключение составляет пара Co-Cu в ПВ1 с отрицательной связью ($r = -0.52$). Несмотря на это, на карте (рис. 3) мы видим множественные совпадения высоких концентраций металлов на станциях. Наиболее часто сопутствуют друг другу Co-Cd, Ni-Cu и Ni-Co. Нередко встречается группа Cd-Ni-Co. Отсутствие заметной статистической корреляции между указанными ТМ при многочисленных совпадениях при распределении по обширной акватории моря четко свидетельствует о том,

что на рис. 3 отображена картина преобладания распространения фоновых значений над загрязнением. Практически отсутствуют районы локализации загрязнения: Cd и Cu распространены практически по всему морю, включая самые взаимоудаленные акватории. Картина распространения Cu, Ni, Cd и Co в воде Баренцева моря, представленная на рис. 3, с точки зрения загрязнения акватории представляется мало информативной.

Восточная прибрежная ВМ (ПВ2) (рис. 3), также характеризуется достаточно равномерным распространением Cd. Повышенные концентрации Ni и Cu широко представлены в воде южной части акватории этой ВМ.

Выполненный нами статистический анализ показал, что закон распределения величины концентраций ТМ во всех ВМ Баренцева моря сильно отличался от нормального. С одной стороны, это усложняет применение параметрических критериев, которыми, кстати, являются среднее арифметическое, СО, СОС и ДИ, и трактовку результатов. С другой, — говорит о том, что определение фонового уровня дополнительно усложняется влиянием на распределение случайной величины сильных внешних факторов. Эти факторы: локальное импактное техногенное загрязнение, сезонная и межгодовая изменчи-

вость, связанная, в том числе, с поступлением загрязнения от разных глобальных и региональных источников (принос течением, атмосферные осадки, таяние льда) и др. Нельзя исключить полностью и отдельные ошибки в измерениях.

С целью уменьшения влияния перечисленных факторов на распределение концентраций ТМ по акватории Баренцева моря мы выполнили расчеты их средних значений для элементарных акваторий—трапеций регулярной координатной сетки. Расчет средних концентраций проводился в среде приложения ArcGIS 10 с шагом 2° по долготе и 1° по широте. Каждой трапеции присваивалось среднее значение измеренных концентраций на охватываемых ею станциях отбора. Если на той или иной элементарной

акватории (участке) пробы не отбирались, то расчетное значение для нее отсутствует. Результаты распределения средних концентраций Си и Ni за период с 1999 по 2015 гг. представлены на рис. 4 и 5.

Классификация данных на картах средних значений выполнялась встроенным в среду ArcGIS 10 методом естественных границ (оптимизация по Дженку), позволяющая минимизировать вариации данных в пределах каждого класса. Здесь важно отметить, что полученные нижние границы для 5-го класса значений близки к значениям 95 перцентиля, приведенным в табл. 2.

Среднее содержание Си в воде элементарных участков распространено по площади Баренцева моря практически случайным образом (рис. 4).

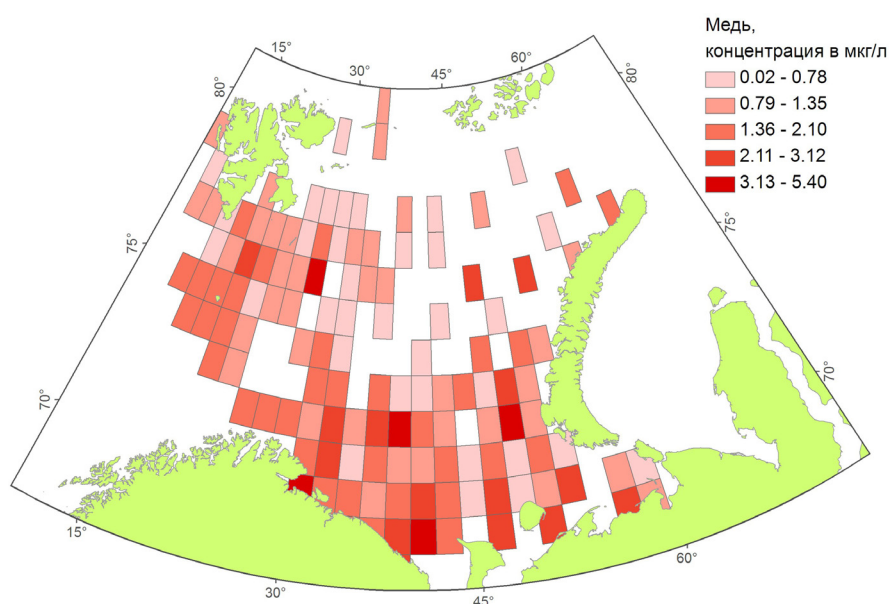


Рис. 4. Распределение средних значений содержания Си в воде поверхностного слоя Баренцева моря по трапециям регулярной сетки географических координат.

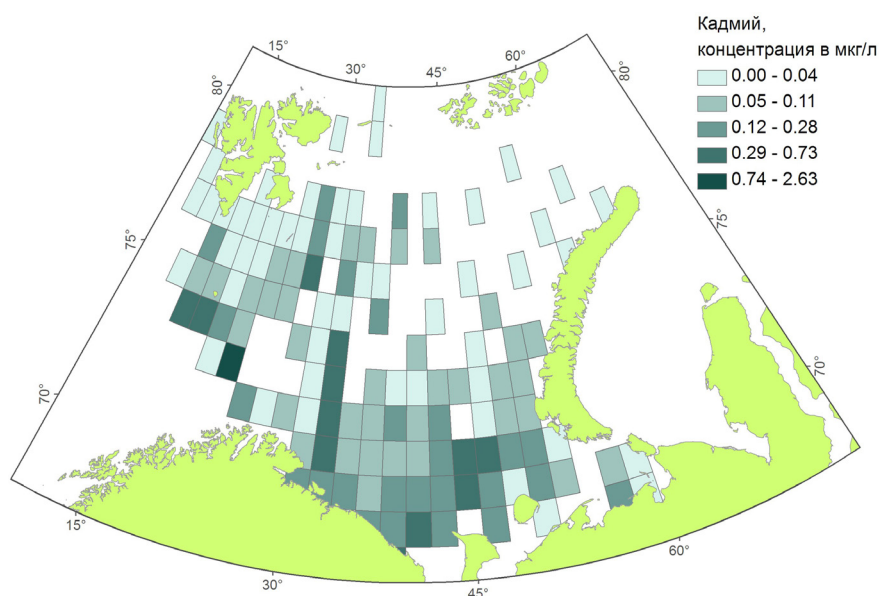


Рис. 5. Распределение средних значений содержания Cd в воде поверхностного слоя Баренцева моря по трапециям регулярной сетки географических координат.

Для акваторий с концентрацией выше 3.12 мкг/л это утверждение может быть не слишком категоричным из-за малого количества данных — элементарных акваторий, содержащих такие количества Cu в воде. Ситуация с Cd выглядит еще более благополучной. Выявить существование на акватории моря районов локализации загрязнения ТМ на основе рис. 4 и 5 не представляется возможным. Другими словами, анализ распределения средних значений концентраций Cu и Cd не позволил обнаружить области геохимических аномалий. Такая же картина в целом характерна и для аналогичных карт распределения средних концентраций Ni и Co. Таким образом, перечисленные выше факторы, влияющие на изменчивость содержания ТМ в воде (сезонные, межгодовые, локальное импактное загрязнение и др.), имеют место, но их действие нивелируется при усреднении данных по элементарным акваториям за весь период наблюдений. В итоге получается, что уровни содержания Cu или Cd выше верхней границы ДИ для разных ВМ (табл. 2), но ниже 3.13 и 0.74 мкг/л соответственно (рис. 4, 5) в целом характеризуют не постоянное загрязнение, но отражают фоновое состояние экосистемы с региональной компонентой, включающей в себя сезонную и межгодовую динамику поступления загрязнения. Иными словами, мы приходим к подтверждению высказанного выше предположения, что карта (рис. 3) содержит данные по загрязнению Баренцева моря изученными ТМ, «положенные» на региональный техногенный фон — среднее природное содержание ТМ в ВМ Баренцева моря с учетом рассеянного антропогенного загрязнения. Естественная сезонная динамика концентраций Cd, Co, Cu и Ni, очевидно, пренебрежимо мала, так как роль этих металлов в природных гидрохимических процессах весьма скромная (Мур, Рамамурти, 1987). Величина терригенного тока в Баренцево море также очень незначительна и может оказывать некоторое влияние на микроэлементный состав воды только в прибрежных ВМ (Ожигин и др., 2016). Согласно оценкам, суммарный вынос растворенного вещества водотоками Мурманского побережья составляет не более 1.0 млн т в год (Митяев, 2014), при объеме вод Баренцева моря порядка 316 тыс. км³ (Добровольский, Залогин, 1982). Микроэлементный состав основной массы вод Баренцева моря формируется водами Атлантического океана. Баренцево море, по существу, «проточный» водоем, вода в нем обновляется почти полностью за период примерно 1-2 года (Ожигин, Ившин, 1999; Ожигин и др., 2016; Рожков и др., 2008). Состав атлантической ВМ почти полностью определяется водами Нордкапского течения, идущего с запада из Норвежского моря. Арктическая ВМ на севере моря в основном пред-

ставлена местными водами, формирующимися на мелководьях вокруг архипелагов Шпицберген и Земля Франца-Иосифа (Ожигин и др., 2016). В формирование качества этих вод основной вклад вероятно вносят факторы морского ледового седиментогенеза (Лисицын, 2010) и таяния ледников на островах обоих архипелагов.

Таким образом, распределение ТМ на рис. 3 в основном отражает картину загрязнения Баренцева моря, включающую в себя как региональный техногенный фон (слабое рассеянное загрязнение), так и данные о сильном загрязнении отдельных акваторий. Иными словами, на рис. 3 показано, что: 1) Баренцево море почти не содержит акваторий, где бы полностью отсутствовало хотя бы незначительное загрязнение воды — техногенный фон; 2) принятая в качестве критерия присутствия-отсутствия техногенного загрязнения величина фоновый уровень — верхняя граница ДИ не является оптимальной.

Из высказанных соображений вытекает необходимость отделить значительное (значимое) техногенное загрязнение от техногенного фона. Для этого необходимо рассмотреть следующий, более высокий фоновый (контрольный) уровень — значение 95 перцентиля (табл. 2). Как уже было сказано, этот показатель часто используется в литохимии для определения контрастных геохимических аномалий (Гуревич, 2002; Новиков, Жилин, 2016). На рис. 6 показана ситуация распределения загрязнения ВМ с позиций уровня 95 перцентиля.

При использовании величины 95 перцентиля анализ карты, по нашему мнению, фактически сводится к анализу распределения загрязнения ТМ по акватории моря. На карте на рис. 6 видны области повышенного содержания металлов — положительные геохимические аномалии (ПГА).

Во-первых, в северной части карты — это граничные акватории двух водных масс — атлантической и арктической, прилегающие с обеих сторон к фронтальной зоне. Эта закономерность хорошо просматривается и на рис. 3, и даже при удалении части информации она сохраняется, что говорит о ее устойчивости. Накопление загрязнения во фронтальной зоне явление достаточно закономерное (Морские ..., 2014; Ожигин и др., 2016).

Во-вторых, в южной части карты хорошо видно загрязнение прибрежной зоны Кольского п-ова (техногенная аномалия). Загрязнение юго-восточной части Баренцева моря (ПВ2) минимально. Вероятно имеет место только локальное импактное загрязнение. Заключение о фоновом состоянии Печорского моря хорошо соответствует выводам из работы (Иванов и др., 1999). Кроме того, выполняемые в данном районе с

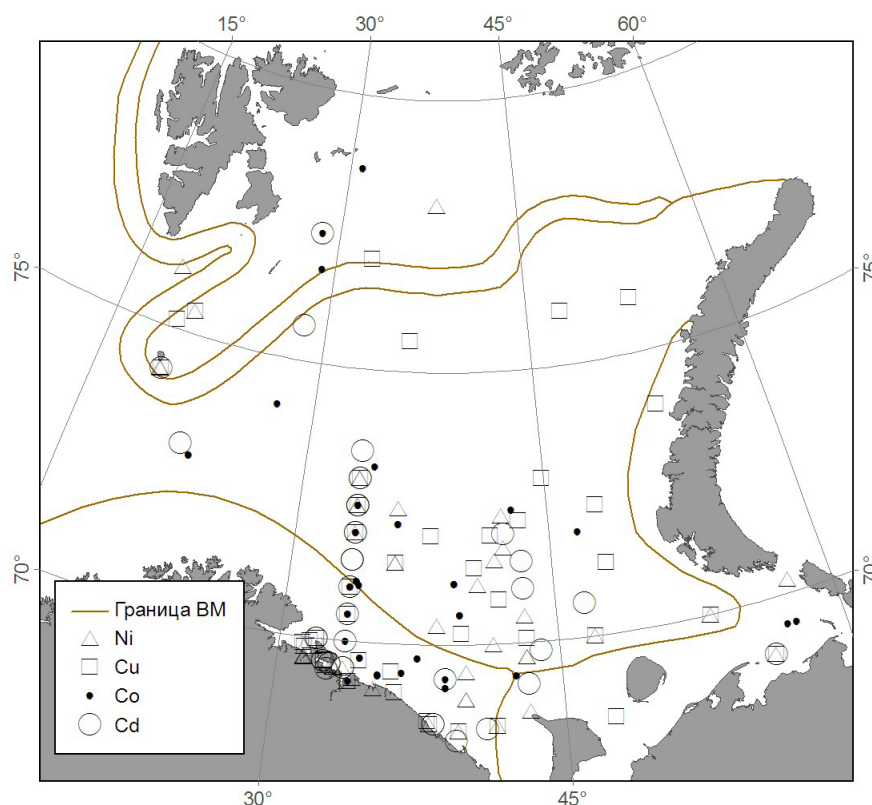


Рис. 6. Распределение значений содержания ТМ в воде поверхностного слоя Баренцева моря, превышающих фоновый уровень — 95 процентиль (квантиль).

2010 г. по настоящее время специальные регулярные мониторинговые работы ФГБНУ «ПИНРО» на лицензионном участке эксплуатируемого НМ «Приразломное», а также разведанного «Долгинского» НМ не выявили загрязнения воды.

В-третьих, в пределах атлантической ВМ имеет место обширная акватория, подверженная устойчивому загрязнению. Это область Центрального желоба и прилегающие к нему воды. Стойкое загрязнение донных отложений этого района хорошо известно из научной литературы (Геология ..., 2009; Новиков, 2017; Новиков, Жилин, 2016) и следует считать, что между загрязнением воды и донных отложений существует прямая причинно-следственная связь. В районе расположенного здесь Штокмановского ГКМ ранее отмечали локальные ПГА по некоторым металлам, в частности, свинцу в придонной воде (Корнеев и др., 2008). Появление этих аномалий связывали с неотектоникой и разломными структурами в Баренцевом море. Однако, на основании наших данных (рис. 3–5), трудно сказать что-то определенное про наличие в этом районе природных ПГА в отношении изученных ТМ. Поскольку удастся проследить траекторию переноса элементов течением, а также имеющиеся сведения о загрязнении Центрального желоба органическими поллютантами (Геология ..., 2009), можно уверенно говорить о техногенной ПГА.

В-четвертых, существует область комплексного загрязнения воды в районе разреза «Кольский меридиан» (рис. 6, цепочка станций вдоль 33° 30' в.д.). Станции разреза в последние годы выполнялись неоднократно в один и тот же период — в феврале. Очевидно, загрязнение этого района стойкое и является отражением реальной ситуации приноса загрязнения течением с запада из Норвежского моря в сезон окончания европейской зимы.

Следует отметить, что повышенное содержание Ni в воде Печорского моря могло бы стать индикатором его загрязнения нефтью при ее добыче на Приразломном НМ, так как нефть Тимано-Печорской провинции обогащена этим элементом, а также ванадием (Ященко, 2011). Однако этого пока не наблюдается.

Таким образом, карта распространения Cd, Co, Ni и Cu в концентрациях, превышающих уровень величины 95 (рис. 6), достаточно четко отражает основные известные представления о загрязнении Баренцева моря. Следовательно, величина 95 процентиль может рассматриваться в качестве критерия уровня загрязнения воды, превышающего региональный техногенный фон. Концентрации Cd, Co, Ni и Cu в морской воде, превышающие эти рекомендуемые нами значения (табл. 2) для отдельных ВМ, следует рассматривать как аномальные, как достоверный признак наличия техногенного загрязнения.

Важно, что данные по корреляциям содержания металлов в триаде Ni-Cu-Co не согласуются с часто встречающимися в научной литературе предположениями о загрязнении южной части Баренцева моря атмосферными выбросами с горно-металлургических комбинатов АО «Кольская ГМК». Напомним, что эти три металла являются основными продуктами производства на упомянутых комбинатах. Ранее нами уже обосновывалось и высказывалось мнение, что влияние выбросов ГМК Мурманской области распространяется только на узкую прибрежную полосу вод, омывающих Кольский п-ов к западу от Кольского залива, на так называемый Западный Мурман (Новиков, 2017; Новиков, Жилин, 2016). Так, отношение содержания металлов в ряду Cu/Ni/Co в материнской горной породе Кольского п-ова составляет 1/1.16/0.43 (Reimann et al., 1998), а в мурманской прибрежной ВМ (ПВ1) 1/0.62/0.06 (табл. 1), что существенно различается. В атмосферных выбросах упомянутых комбинатов соотношение Cu/Ni равно 1/0.45 (Виноградова, Иванова, 2013), что близко к отношению концентраций в воде ПВ1. Особенностью атмосферной циркуляции над Кольским п-овом является то, что большую часть года на него поступает воздух из Атлантики. С сентября по апрель на п-ове преобладают юго-западные ветры (Митин, Дмитриев, 2007). Однако тяжелые пылевые частицы выбросов ГМК, содержащие металлы, как правило, не распространяются далее 40 км от места их поступления в атмосферу (Даувальтер и др., 2012). Летом блокирующий арктический антициклон, располагающийся над Баренцевым морем, препятствует переносу загрязнения воздуха от металлургических комбинатов в направлении Баренцева моря. Поэтому мы полагаем, что основное загрязнение прибрежной зоны преимущественно связано с поверхностным речным стоком с промышленных площадок на Кольском п-ове (Новиков, Жилин, 2016).

Картина атмосферного переноса собственно над Баренцевым морем сложная и ее анализ выходит за рамки настоящего исследования. Можно только отметить, что в холодное время года на Баренцевым морем преобладает западный перенос. Атлантические циклоны один за другим перемещаются вдоль оси о. Медвежий — архипелаг Новая Земля со средней скоростью 30–45 км/ч. При смещении центра Исландской депрессии в юго-восточном направлении движение циклонов происходит от Шотландии и далее вдоль побережья Норвегии в направлении Баренцева моря. В северной части моря зимой господствуют восточный и северо-восточный ветры, а в южной — юго-западного и южного направлений (Ожигин

и др., 2016). Ветры приносят в регион Баренцева моря загрязненные аэрозоли и осадки.

Распределение металлов (рис 3, 6) в целом не противоречит ранее высказанным предположениям о том, что в Печорском море, в Южно-Новоземельском желобе имеют место локальные аномалии концентраций ТМ в придонных водах, наблюдаемые в 2005 г., но практически не отмеченные в 2007 г. (Корнеев и др., 2008). По мнению О.Ю. Корнеева с соавторами (2008), часть этих аномалий связана с продолжением тектонических разломов с суши, где они контролируют полиметаллические месторождения с медно-цинковой специализацией и никак не связаны с антропогенными процессами. На уровне 95% процентиля какая-либо геохимическая аномалия на нашей карте не просматривается (рис. 6), но на уровне верхней границы ДИ по Ni она как будто бы есть (рис. 3). То есть, это лишний раз показывает что, критерий 95% способен отделить техногенное загрязнение от регионального геохимического фона.

Несколько выходя за рамки материалов, предназначенных для данной статьи, можно добавить, что в рассматриваемых ВМ отмечены высокие корреляции в парах Cu-Zn и Co-Pb, что свидетельствует в пользу дальнего атмосферного переноса всех этих ТМ. Этот вопрос мы подробнее рассмотрим в нашей последующей работе. Здесь только укажем, что существование аномалий содержания ТМ в воде в целом требует дополнительных исследований. Это может быть поступление металлов в результате дальнего трансграничного переноса в виде аэрозолей и с морским льдом. Не следует сбрасывать со счетов и возможность обогащения придонных вод моря ТМ в результате разгрузки на дне эндогенных газово-флюидных источников, сипов и т.п. (Бондур, Кузнецова, 2012; Шакиров и др., 2013).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований был разработан методический подход к вычислению фоновых значений ТМ и микроэлементов в воде морских акваторий. В качестве фонового уровня незагрязненных морских вод предлагается использовать величину верхней границы доверительного интервала среднего арифметического генеральной совокупности. При первом применении данной методики были установлены фоновые концентрации Cd, Co, Ni и Cu для четырех основных водных масс Баренцева моря (табл. 2, верхний ряд значений).

В качестве надежного критерия наличия заметного техногенного загрязнения следует пользоваться величиной концентраций ТМ и микроэлементов на уровне 95 процентиля

(аномальное содержание). Нами предложены такие значения для четырех основных водных масс Баренцева моря (табл. 2). Содержание ТМ и микроэлементов в концентрациях, располагающихся в интервале между предложенными критериями, рекомендуется рассматривать как относящиеся к региональному техногенному фону, характеризующему незначительное, неустойчивое, рассеянное загрязнение.

Характер распределения высоких уровней содержания исследуемых металлов в воде Баренцева моря (рис. 6) свидетельствует в пользу правильности примененного нами комплексного подхода к оценке фоновых значений. Превышающие фоновый уровень значения локализованы в атлантической водной массе (АВ) в южной и центральной частях Баренцева моря, а в норвежской и мурманской прибрежной водной массе (ПВ1) в основном в узкой прибрежной полосе. Перечисленные участки акватории следует считать загрязненными водами Баренцева моря. Уровень загрязнения здесь следует считать невысоким, за исключением прибрежных вод Западного Мурмана (к западу от Кольского залива). Арктические воды (АрВ) и восточные прибрежные воды (ПВ2) можно рассматривать как чистые, т.к. распределение превышающих фон значений концентраций Cd, Co, Ni и Cu имеет здесь характер, присущий случайному распределению.

При последующих исследованиях на основе базы данных ПИНРО будут рассчитаны фоновые концентрации других металлов и микроэлементов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБНУ «ПИНРО» Н.Ф. Плотицыной и А.М. Лаптевой за помощь при проведении лабораторных исследований, замечания и консультации.

Список литературы

- Бондур В.Г., Кузнецова Т.В.* Исследование естественных нефте- и газопоявлений на морской поверхности по космическим изображениям // *Аэрокосмический мониторинг объектов нефтегазового комплекса*. М.: Научный мир, 2012. С. 272–288.
- Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*. 1962. № 7. С. 555–571.
- Виноградова А.А., Иванова Ю.А.* Загрязнение воздушной среды в центральной Карелии при дальнем переносе антропогенных примесей в атмосфере // *Изв. РАН. Сер. Географическая*. 2013. № 5. С. 98–108.
- Геология и геоэкология континентальных окраин Евразии*. Вып. 1 / Ред. Ю.М. Пушчаковский, Ю.Г. Леонов, Г.Г. Матишов и др. М.: ГЕОС, 2009. 201 с.
- Гуревич В.И.* Современный седиментогенез и геоэкология Западно-Арктического шельфа Евразии. М.: Научный мир, 2002. 135 с.
- Даувальтер В.А., Кашулин Н.А., Сандимиров С.С.* Тенденции изменений химического состава донных отложений пресноводных субарктических и арктических водоемов под влиянием природных и антропогенных факторов // *Тр. КНЦ РАН. Апатиты*, 2012. Т. 2 (9). С. 55–88.
- Добровольский А.Д.* Об определении водных масс // *Океанология*. 1961. Т. № 1. С. 12–24.
- Добровольский А.Д., Залогин Б.С.* Моря СССР. М.: Изд-во МГУ, 1982. 192 с.
- Иванов Г.И., Грамберг И.С., Крюков В.Д.* Уровни концентраций загрязняющих веществ в придонной морской среде Западно-арктического шельфа // *ДАН*. 1997. Т. 355. № 3. С. 365–368.
- Иванов Г.И., Грамберг И.С., Пономаренко Т.В.* Уровни концентраций загрязняющих веществ в придонной морской среде Печорского моря // *ДАН*. 1999. Т. 365. № 5. С. 689–692.
- Корнеев О.Ю., Рыбалко А.Е., Федорова Н.К.* Федеральный мониторинг геологической среды западноарктического шельфа — состояние, объекты и перспектива // *Нефть и газ арктического шельфа — 2008: Материалы межд. конф.* Мурманск: ММБИ КНЦ РАН, 2008. Секция 5. Экология, мониторинг и охрана окружающей среды. С. 179–182.
- Лисицын А.П.* Новый тип седиментогенеза в Арктике — ледовый морской, новый подход к исследованию процессов // *Геология и геофизика*. 2010. Т. 51. № 1. С. 18–60.
- Митин В.А., Дмитриев Г.С.* Перспективы освоения нетрадиционных и возобновляемых источников энергии на Кольском полуострове. Мурманск, 2007. 93 с.
- Митяев М.В.* Мурманское побережье (геолого-морфологические и климатические особенности, современные геологические процессы). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2014. 226 с.
- Мнацаканян О.С., Пушнов В.М., Сочнев О.Я. и др.* Воздействие поисково-оценочных работ на экосистемы Печорского моря. М.: ЦНИИТ-Энефтехим, 2002. 204 с.
- Морские экосистемы и сообщества в условиях современных климатических изменений / Отв. ред. Г.Г. Матишов. Мурман. мор. биол. Ин-т КНЦ РАН. СПб.: Реноме, 2014. 456 с.*
- Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987. 288 с.
- Новиков М.А.* К вопросу о фоновых значениях уровней содержания тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря // *Вестник МГТУ*. 2017. Т. 20. № 1/2. С. 280–288.

- Новиков М.А., Жилин А.Ю.* Характер распределения тяжелых металлов в донных отложениях Баренцева моря (по результатам статистического анализа) // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2016. Вып. 29, № 1. С. 78–88.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
- Ожигин В.К., Ившин В.А.* Водные массы Баренцева моря. Мурманск: Изд-во ПИНРО, 1999. 48 с.
- Ожигин В.К., Ившин В.А., Трофимов А.Г. и др.* Воды Баренцева моря: структура, циркуляция, изменчивость. Мурманск: ПИНРО, 2016. 260 с.
- ПНД Ф 14.1:2.214-06 Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. М., 2006. 11 с.
- Рожков А.Ю., Дмитриенко И.А., Баух Д. и др.* Изменение свойств баренцевоморской ветви атлантических вод в котловине Нансена под влиянием атмосферной циркуляции над Баренцевым морем // ДАН. 2008. Т. 418. № 3. С. 401–406.
- Химия океана. Т. 2. Химия вод океана / Отв. ред. О.К. Бордовский, В.Н. Иваненков. М.: Наука, 1979. 536 с.
- Шакиров Р.Б., Сорочинская А.В., Обжиров А.И.* Газогеохимические аномалии в осадках Восточно-Сибирского моря // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2013. № 1. Вып. 21. С. 98–110.
- Яценко И.Г.* Пространственное распределение парафинистых нефтей и особенности их физико-химических свойств // Вестник ЦКР Роснедра. 2011. № 1. С. 40–46.
- Энциклопедический словарь географических названий. М.: Советская энциклопедия, 1973. 806 с.
- Bakke T., Breedveld G., Kællgvis T. et al.* Veileder for klassifisering av miljøkvalitet i fjorder og kystfarvann — Revisjon av klassifisering av metaller og organiske miljøgifter i vann og sedimenter // SFTVeiledning, 2007. 12 p. (in Norwegian).
- Reimann C., Åyräs M., Chekushin V. et al.* Environmental geochemical atlas of the Central Barents region. Trondheim, Norway: Grytting AS, 1998. 745 p.

COMPLEX METHODOLOGICAL APPROACH TO ESTIMATION OF BACKGROUND LEVELS OF MICROELEMENT CONTENT IN WATER MASSES OF THE BARENTS SEA (Cd, Co, Cu AND Ni)

M.A. Novikov, D.M. Draganov

*Knipovich Polar Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography (PINRO);
e-mail: mnovik@pinro.ru*

Based on long-term data, the authors describes the problem of estimation of background levels in a number of heavy metals in the Barents Sea. We have processed data from 655 stations, which had been collected over the period from 1999 to 2015 in the Knipovich Polar Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography (PINRO). Methods of mathematical statistics and geospatial analysis were used for estimation of the natural background level. Besides, results of various technical approaches to the estimation of natural background levels were compared. These research resulted in creation and implementation of a complex approach to the derivation of background values of microelements content in sea water. Background values for Cd, Co, Cu and Ni content in the surface layer of the Baltic Sea were introduced. Background values of the studied metals were estimated for each of the 4 main water bodies: Atlantic, Arctic, and two littoral (Murmansk and eastern). The authors plotted maps of the distribution of the studied metals in concentrations exceeding the background levels and concluded that sea water in the littoral zone of Western Murman, water area near the entrance to Kola Bay, the zone of the Central depression and others are technogenically polluted with metals.

Keywords: the Barents Sea, water, heavy metals, elemental composition, pollution.